

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-151419

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 G 18/08  
18/64

識別記号

NFR  
NER

庁内整理番号

7019-4J  
7019-4J

④ 公開 昭和62年(1987)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 水性ウレタンエマルジョン

⑭ 特 願 昭60-296137

⑮ 出 願 昭60(1985)12月26日

⑯ 発 明 者 小 林 功 典 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑰ 発 明 者 平 子 進 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑱ 発 明 者 堀 田 久 治 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

水性ウレタンエマルジョン

## 2 特許請求の範囲

- (1) ポリイソシアナート化合物に対しイソシアナート基当量の50〜99%をイソシアナート基のためのブロック剤で反応させ、50〜2%を末端に少なくとも1個のヒドロキシ基とオキシエチレン結合を分子中に有する化合物を反応させることにより得られるブロックドポリウレタン付加物に、水溶性高分子化合物を前記付加物100重量部に対して1〜20重量部添加した後、水媒体中に乳化してなることを特徴とするノニオン性水性ウレタンエマルジョン。
- (2) ポリイソシアナート化合物が、アダクト体または、イソシアヌレート化合物であることを、特徴とする特許請求の範囲第1項の水性ウレタンエマルジョン。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はノニオン型水分散性ブロックドポリイソシアネートを主成分とする水性ウレタンエマルジョンに関するものであり、該水性ウレタンエマルジョンはコーティング剤、接着剤として或いは、これらの架橋剤として、又は、活性水素を有する高分子物質の改質材或いは、その架橋剤として有用である。

## 〔従来技術〕

ウレタン系のブロックドポリイソシアネートは、通常有機溶剤に溶解した形で使用されるため、水性樹脂の架橋剤としては、使用出来ない。近年、ブロックドポリイソシアネートを水分散性或いは、水溶性にすることが試みられてきた。

例えば特開昭55-82117号公報には、イソシアネート基の大部分をブロックした後残るイソシアネート基に、スルホネート基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を含む化合物を反応させたアニオン型水分散性ブロックドポリイソシアネートが、記載されている。

しかし、このブロックドポリイソシアナートは、水分散性樹脂に対しては、たとえ同じイオン性のもでも、凝集等の現象が生じ、必ずしも均一に混合出来ない。これに対して、ノニオン型は、最も混合しやすいが反面、水分散物の安定性が悪く、従来満足出来るものは、得られていなかった。

#### 〔発明の目的〕

以上の点に鑑み、本発明の目的は、貯蔵安定性がよく、他の水性樹脂との混和性が良い、水性ウレタンエマルジョンの提供にある。

#### 〔発明の構成〕

本発明の要旨は、ポリイソシアナート化合物に対し、酸化合物のイソシアナート基当量に対しブロック化剤の反応基の当量が、50～98%である量比にて、ブロック化剤を添加して反応させ、ポリイソシアナート化合物に対し、酸化合物のイソシアナート基当量に対し50～20%を末端に少なくとも1個のヒドロキシル基とオキシエチレン結合を分子中に有する化合物を

クロヘキサジイソシアナート等の脂環族系があげられる。

多官能性ポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ヘキサジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等があげられる。

これらジイソシアナート類と多官能性ヒドロキシ化合物の反応により得られるイソシアナート基末端のポリウレタンも好ましいが、ジイソシアナートのイソシアヌレート化反応物は、耐熱性、耐薬品性等から特に好ましい。

ブロック剤としては、オキシム類例えば、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトキシム、第3級アルコール例えば $\gamma$ -ブタノール、活性メチレン化合物、例えばジアルキルマロネート、アセチルアセトン、

反応させることにより得られるブロックドウレタン付加物に、水性高分子化合物を前記付加物100重量部に対して1～20重量部添加した後水性媒体中に、乳化してなるノニオン性水性ウレタンエマルジョンに関するものである。

本発明のポリイソシアナート化合物は、ジイソシアナート化合物、ジイソシアナート化合物の二量化反応物、イソシアヌレート化反応物或いは、ジイソシアナートと多官能性ポリヒドロキシ化合物を反応して得られるイソシアナート基末端のポリウレタンが挙げられる。

ジイソシアナートとしては、トルエンジイソシアナート、 $\alpha,\alpha'$ -ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート等の芳香族系、1,4-ヘキサジイソシアナート、1,10-デカメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等の脂肪族系、 $\gamma$ -イソシアナートメチル-3,5,5'-トリメチルシクロヘキシル-イソシアナート、1,4-シ

アセト酢酸のアルキルエステル、フェノール類例えばフェノール、クレゾール、アルキルフェノール、クロロフェノール、オキシベンゾイックアシドアルキルエステル、ラクタム類例えば $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、ピロリドン、N-アルキルアミド類例えばN-メチルアセトアミド、イミド類例えばフタルイミド、イミダゾール、トリアゾール等があげられる。

特に、好ましいブロック剤はオキシム類、ラクタム類、活性メチレン化合物、フェノール類の中のアルキルフェノール及びオキシベンゾイックアシドアルキルエステルである。

ブロック剤の使用量は、ポリイソシアナート化合物のイソシアナート基当量の5～98%が適当である。50%より少ないと、架橋のためのイソシアナート基が、少なくなり、98%より多いと親水基の導入量が少なくなり好ましくない。

末端に、少なくとも1個のヒドロキシル基とオキシエチレン結合を分子中に有する化合物と

しては、ノ官能性アルコールにエチレンオキサイドが付加したもの例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等、ソルビタンエステル型としては、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンリシノレート等、アルキルフエノール型としては、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等、高級脂肪酸エステル型としては、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレングリコールオレエート、ポリエチレングリコールステアレート等が挙げられる。

これら末端にヒドロキシル基とオキシエチレン結合を分子中に有する化合物の使用量は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基当量の2~50%、好ましくは、2~20%、更に好ましくは、2~10%である。2%以下となると、水への分散が十分でなくなり、50%

本発明で使用するポリイソシアネート化合物及び反応生成物は、多くの場合固体樹脂であるので部分ブロック化、親水基の導入の各工程は反応溶媒を使用することが好ましい。

部分ブロック化工程は、ポリイソシアネートを反応溶媒に溶解した後、所定量のブロック化剤を添加し、イソシアネート基が所定当量になるまで反応する。反応温度は、特に限定されるものではないが、20~100℃が好ましい。反応を促進するために、通常のスズ、亜鉛等の有機金属触媒、アミン触媒等を使用してもよい。

次いで、親水基の導入工程は、ヒドロキシル基とオキシエチレン結合を有する化合物を残存するイソシアネート基に対して、当量或いは若干過剰に反応させイソシアネート基を完全に反応させる。

親水基の導入の反応も、またブロック化と同様な条件で出来る。ブロック化と親水基の導入順序は逆であつてもよい。

この反応物に、水分散性助剤としての水溶性

以上となると、エチレンオキサイド結合の親水性が、逆に耐水性の低下をもたらす。

また添加する水溶性高分子化合物としては、ポリエチレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサライドの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられ特に、分子量500以上のポリエチレングリコールが好ましい。

これら水溶性高分子化合物の使用量は、ポリイソシアネート、ブロック化剤、及びエチレンオキサイド付加物の反応物であるブロックドポリイソシアネート付加物100部に対して、1~20部である。1部以下となると分散安定性に効果が少なく、20部以上となると、逆に、耐水性が、低下するので好ましくない。

次にこれらの原料を使用して、製造法を説明すると、ポリイソシアネートの部分ブロック化、親水基（エチレンオキサイド単位）の導入、水分散助剤（水溶性高分子化合物）の添加、水性乳<sup>3</sup>化、及び必要であれば溶剤除去の工程よりな

高分子化合物を所定量加え、均一に混合した後、内温を、30~60℃の範囲に設定し、高速攪拌下で脱塩水を徐々に添加することにより乳化分散される。

脱塩水の添加は、特にW/OからO/Wへの相転換が生じるまでは注意深く少量ずつ滴下されなければならない。

急激に滴下すると分散粒子が大きくなり、生成したウレタンエマルジョンの安定性が、極端に低下する。

水分散性助剤を、脱塩水に溶解し、添加する方法も可能である。

この水性分散体が有機溶剤を含む場合は、これを除くことが好ましく、通常攪拌下、真空で除去する方法が適当である。

かくして得られた水性ウレタンエマルジョンは、貯蔵安定性にすぐれ、かつノニオン性のために架橋性水性樹脂との混合性が優れ、加熱することにより架橋（硬化）が起き三次元の樹脂を形成する。

架橋性樹脂としては、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、アクリルエマルジョン、塩ビエマルジョン、ゴム系ラテックス等があげられる。

これら樹脂との組合せにより、塗料、インキ、接着剤、繊維・フィルム等の表面処理（改質）剤、セラミックスのバインダーに有用である。

更に、紙、繊維、不織布、木材等のもつ活性水素とも反応しうるので、本発明のエマルジョンを単独で改質剤として使用することもできる。

また通常使用されている架橋剤たとえばメラミン樹脂またはホルムアルデヒドまたは他の補助剤および添加剤（濃化剤、充てん剤等）を、この発明によつて得られる水性ウレタンエマルジョンに添加することもできる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により具体的に説明する。

##### 実施例-1

温度計、冷却器、攪拌棒、滴下ロート付の四つ口フラスコにGP-105A（トリレンジイソシ

ところで窒素ガスを吹き込み、攪拌を停止し冷却することによりウレタンエマルジョンを得た。

エマルジョンの安定性、混和性を表-1に示した。

##### 実施例-2

実施例-1と同様な装置を使用して GP-105A 200g（0.63当量）、酢酸エチル 58.3gを採取し内温を60℃とする。

ε-カプロラクタム 67.6g（0.6当量）を添加し70℃で4時間で反応を行なつた。次いで同一温度下、分子量4000のポリエチレンオキサイドノックを添加し、つづいて、ポリオキシエチレンソルビタンオレート 21.1g（0.03当量）を添加し、イソシアナート基が、赤外線吸収スペクトルで検出できなくなるまで反応する。

上記反応物を40℃に保ち攪拌下、脱イオン水 253gを2時間かけて徐々に滴下、エマルジョン化せしめる。その後55～60℃に昇温した後攪拌下、窒素ガスを吹き込みながら酢酸

エチル系アダクト体の75%酢酸エチル溶液 イソシアナート基含有量 13.2%：三菱化成工業（株）製）200g（0.63当量）、酢酸エチル 52gを採取し内温を40℃にする。

メチルエチルケトオキシム 49.3g（0.57当量）を、内温が60℃以上にならないよう滴下し、所定量のイソシアナート基の量になるまで反応させる。次いでポリオキシエチレンソルビタンオレート 21g（0.08当量 670）を添加し、イソシアナート基の赤外線吸収スペクトル（2250  $\text{cm}^{-1}$ ）の吸収が完全に消失するまで60℃、3時間反応させる。次いで分子量4,000のポリエチレンオキサイドをノックを添加し、完全に溶解させる。

上記反応物を40℃に保ち攪拌下脱イオン水 253gを、2時間かけて徐々に滴下しエマルジョン化せしめる。その後55～60℃に昇温した後、攪拌下窒素ガスを吹き込みながら、酢酸エチルを除去する。

酢酸エチル含有量が2000ppm以下となつた

エチルを除去し、50%樹脂分のウレタンエマルジョンを得た。

エマルジョンの安定性、混和性を表-1に示した。

##### 実施例-3

実施例-1と同様な装置を使用して NY-215A（インホロンジイソシアナート系アダクト体の75%酢酸エチル溶液 イソシアナート基含有量 10.5%：三菱化成工業（株）製）200g（0.5当量）、酢酸エチル 45gの溶液に実施例-1と同様な条件でメチルエチルケトオキシム 39.2g（0.45当量）、次いでポリオキシエチレンオクタールエーテル（0.08当量 650）33gを反応させる。更に、分子量4,000のポリエチレンオキサイド 20gを添加し、完全に混合溶解させる。

上記反応物を40℃に保ち攪拌下、脱イオン水 223gを2時間かけて滴下しエマルジョン化し、更に実施例-1と同様にして酢酸エチルを除去しウレタンエマルジョンを得た。

エマルジョンの安定性、混合性を表-1に示す。

実施例-4

実施例-1と同様にして、下記処方ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート化合物（イソシアナート基含有量21.1%、日本ポリウレタン社製）を、実施例-1と同様に、反応した後、エマルジョン化した。

<反応>

ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート化合物	150g (0.75当量)
酢酸エチル	109g
メチルエチルケトオキシム	62g (0.71当量)
ポリオキシエチレンソルビタール	26.8g (0.04当量)
ポリエチレンオキサ이드	15g

<エマルジョン化>

上記反応物に脱イオン水380.7gを添加し、実施例-1と同様にして酢酸エチルを除去し、40%樹脂分のエマルジョンを得た。

<エマルジョンの安定性、混和性>

表-1に示す。

<エマルジョンの安定性、混合性>

表-1に示す。

実施例-5

実施例-1と同様にして、下記処方イソホロンジイソシアナートのイソシアヌレート化合物（イソシアナート基含有量17.1%、Hüls製品）を、実施例-1と同様に反応し、エマルジョン化した。

<反応>

イソホロンジイソシアナートのイソシアヌレート化合物	150g (0.61当量)
酢酸エチル	101g
メチルエチルケトオキシム	50.5g (0.58当量)
ポリオキシエチレンソルビタール	20.1g (0.03当量)
ポリエチレンオキサイド	15g

<エマルジョン化>

上記反応物に脱イオン水437gを添加し、実施例-1と同様にして酢酸エチルを除去し、35%樹脂分のエマルジョンを得た。

表-1

項目	1	2	3	4	5
*1) エマルジョン粒径 (μ)	0.3~2.0	0.15~2.2	0.1~2.1	0.3~2.0	0.1~2.0
*2) エマルジョンの希釈安定性 (■)	0.5	0.3	0.3	0.3	0.8
*3) アクリルエマルジョンとの相溶性	良好	良好	良好	良好	良好
*4) ポリビニルアルコール水溶液との相溶性	良好	良好	良好	良好	良好
*5) 硬化条件	120℃ 15分	140℃ 15分	170℃ 15分	140℃ 15分	170℃ 15分

- \*1) エマルジョンの粒径 : 電子顕微鏡を使用して測定
- \*2) エマルジョンの安定性 : 脱塩水で樹脂分2.5%になるよう希釈。  
このものを内径10mmの試験管に20ml採取し、1℃日  
後の沈降度(試験管底からの沈降高さ)で示した。
- \*3) アクリルエマルジョン : アクリルエマルジョン(日本カーバイド工業社製、PX  
-184)とウレタンエマルジョンとの相溶性  
アクリルエマルジョン/ウレタンエマルジョン=10/1  
(重量部)混合。
- \*4) ポリビニルアルコール : ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、ゴーセ  
(PVA)水溶液との相  
溶性  
ノールQL-05)の20% (重量) 溶液とウレタンエマ  
ルジョンとの相溶性。  
PVA水溶液/ウレタンエマルジョン=10/3 (重量部)  
混合。
- \*5) 硬化条件 : 上記PVAとの組合せで架橋が生じる温度及び時間。

## 〔発明の効果〕

以上のように、本発明のウレタンエマルジョンは貯蔵安定性にすぐれ、他の水性樹脂との混合性に優れているので表面処理剤等にも有用である。

出 願 人	三 菱 化 成 工 業 株 式 会 社
代 理 人	弁 理 士 長 谷 川 一
	氏 名 / 名